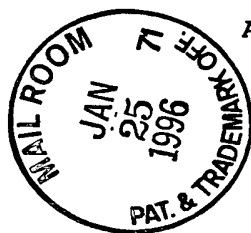


Helsinki, Finland November 2, 1995

#5



Applicant

1. VUORINEN, Tapani  
Espoo
2. BUCHERT, Johanna  
Espoo
3. TELEMAN, Anita  
Espoo
4. TENKANEN, Maija  
Espoo

Patent Application No. 944808

Filing date October 13, 1994

International class D 21C 009/10

Title of invention

"Method of Treating Cellulose Pulps"

The application has according to an entry made in the register of patent applications on 30.03.95 been assigned to 1. VUORINEN, Tapani, 2. VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS.

The application has according to an entry made on 01.11.95 been further assigned to the company A. AHLSTROM CORPORATION, Noormarkku.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

Signature  
Marketta Huttunen  
Office Secretary

Priority document FIM 235.-

Street address: Albertinkatu 25

Postal address: P.O. Box 154

FIN-00181 HELSINKI, FINLAND

Telephone: 90 6939 500

Int. +358 0 6939 500

Telefax: 90 6939 5204

Int. +358 0 6939 5204

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
THE NATIONAL BOARD OF PATENTS AND REGISTRATION



Helsinki, Finland 02.11.95

Hakija  
Applicant

1. VUORINEN, Tapani  
Espoo
2. BUCHERT, Johanna  
Espoo
3. TELEMAN, Anita  
Espoo
4. TENKANEN, Maija  
Espoo

Patenttihakemus nro  
Patent application no

944808

Tekemispäivä  
Filing date

13.10.94

Kansainvälinen luokka  
International class

D 21C 009/10

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Menetelmä selluloosamassojen käsittelemiseksi"

Hakemus on hakemusdiaariin 30.03.95 tehdyn merkinnän mukaan siirtynyt seuraaville, 1. VUORINEN, Tapani, 2. VALTION TEKNIILLINEN TUTKIMUSKESKUS.

Hakemus on 01.11.95 tehdyn merkinnän mukaan siirtynyt edelleen A. AHLSTROM CORPORATION nimiselle yhtiölle, Noormarkku.

The application has according to an entry made in the register of patent applications on 30.03.95 been assigned to 1. VUORINEN, Tapani, 2. VALTION TEKNIILLINEN TUTKIMUSKESKUS. The application has according to an entry made on 01.11.95 been further assigned to the company A. AHLSTROM CORPORATION, Noormarkku.

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

  
Marketta Huttunen  
Toimistos sihteeri

Etuoikeustodistus 235,- mk  
Priority document FIM 235,-

Osoite: Albertinkatu 25  
Address: P.O.Box 154  
FIN-00181 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 90 6939 500  
Telephone: + 358 0 6939 500

Telefax: 90 6939 5204  
Telefax: + 358 0 6939 5204

1  
21

## MENETELMÄ SELLULOOSAMASSOJEN KÄSITTELEMISEKSI

5 Esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdannon mukaista menetelmää selluloosamassojen käsittelemiseksi.

Keksintö koskee myös patenttivaatimuksen 10 johdannon mukaista menetelmää selluloosamassojen valkaisemiseksi kloorikemikaalittomilla valkaisukemikaaleilla.

10 Nykyään selluloosamassojen valkaisu pohjautuu kloorittomien valkaisukemikaalien, kuten hapen, vetyperoksidin ja otsonin, sekä klooridioksidin käyttöön. Ennen näitä valkaisuvaiheita valkaistavista massoista poistetaan kelatoimalla raskasmetallit, jotka katalysoivat massan laadun kannalta haitallisia reaktioita. Selluloosamassoissa raskasmetallit ovat sitoutuneet lähinnä karboksyylihapporyhmiin.

15 Tunnettuun valkaisuuteknikkaan liittyy eräitä tärkeitä epäkohtia. Niinpä valkaisukemikaalien, etenkin kloorittomien valkaisukemikaalien, kulutus on varsin suuri valkaisussa, mikä merkittävästi korottaa valkaistun massan valmistuskustannuksia. Metallien sitomiseen käytettävät kelatointiaineet nostavat myös omalta osaltaan sanottuja kustannuksia. Edelleen on hapella ja peroksilla valkaistuille massoille tyypillistä jonkinasteinen —  
20 eräissä tapauksissa jopa voimakas — jälkikellertyminen.

Tämän keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuun tekniikkaan liittyvät epäkohdat ja saada aikaan aivan uudenlainen ratkaisu selluloosamassojen käsittelemiseksi. Keksinnön  
25 tarkoituksena on myös saada aikaan menetelmä selluloosamassojen, etenkin alkalisisissä olosuhteissa valmistettujen selluloosamassojen, valkaisemiseksi. Keksinnön tarkoituksena on edelleen saada aikaan helposti, esim. hapella ja/tai peroksidilla, valkaistava selluloosamassa.

30 On tunnettua, että selluloosamassat sisältävät 4-O-metyyli- $\alpha$ -D-glukuroni-happoryhmiä (glukuroni-happoryhmiä). Hiljattain tekemämme havaintomme mukaan sulfaattimassat sisältävät glukuronihapporyhmien lisäksi myös huomattavan määrän ksylaaniin sitoutuneita 4-deoksi- $\beta$ -L-*threo*-heks-4-enopyranosyyliuroni-happoryhmiä (heksenuroni-happo-

ryhmiä). Näiden ryhmien määrä on eräissä massoissa jopa oleellisesti suurempi kuin tunnettujen glukuronihapporyhmien määrä.

Massan valkaisussa heksenuronihapporyhmien on todettu kuluttavan elektrofiilisesti reagoivia valkaisukemikaaleja, kuten klooria, klooridioksidia, otsonia ja perhappoja (Buchert *et al.*, 3rd European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Tukholma, 28-31.8.1994). Alkalisissa olosuhteissa valkaisukemikaaleina käytetyn hapen ja vetyperoksidin kulutukseen heksenuronihapporyhmät eivät sen sijaan vaikuta, koska ne eivät reagoi sanottujen aineiden kanssa. Happi- ja/tai peroksidivalkaisussa ei näin ollen tapahdu heksenuronihapporyhmien hajoamista. Happi- ja/tai peroksidivalkaistujen massojen erityisongelmana on sen sijaan niiden suhteellisen alhainen vaaleus ja/tai, kuten yllä jo todettiin, niiden taipumus jälkikellertyä.

Edellä esitetyn perusteella keksintömme perustuu siihen ajatukseen, että poistamalla selektiivisesti heksenuronihapporyhmät selluloosamassoista valkaisun yhteydessä voidaan valkaisukemikaalien kulutusta vähentää. Yllättäen on todettu, että massan jälkikellertymistapumus samalla alenee. Valkaisusta tulee myös selektiivisempi, koska raskasmetallit saadaan tehokkaammin kelatoiduiksi.

Keksinnön mukaan sanottu heksenuronihapporyhmien selektiivinen poisto suoritetaan säätämällä selluloosamassojen vesisuspensiot lievästi happamiksi, tyypillisesti pH asetetaan arvoon noin 2 - noin 5, ja käsittelemällä vesisuspensioita korotetussa lämpötilassa.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle selluloosamassojen käsittelemiseksi on pääasiallisesti tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Esillä oleva valkaisumenetelmä pitää sisällään sen, että selluloosamassaa käsitellään valkaisun yhteydessä veden läsnäollessa vähintään 70 °C lämpötilassa pH-alueella noin 2 - noin 5 selluloosamassan sisältämien heksenuronihapporyhmien poistamiseksi, jolloin keksinnölle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 10 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön avulla on mahdollista saada aikaan helposti valkaistava selluloosamassa, joka on tuotettu sulfaattimenetelmällä tai vastaavalla alkalisella menetelmällä, joka tuottaa massaan heksenuronihappoja. Massalle on ominaista, että se sisältää korkeintaan pienen määrän heksenuronihappoja ja on helposti valkaistavissa kloorittomasti (ECF) tai kloorikemikaalittomasti (TCF) tai jopa pelkästään happikaasulla ja/tai peroksidilla. Edelleen massalle on tyypillistä, että sen jälkikellertyminen, pc-lukuna ilmaistuna, on pienempi kuin 2.

Keksinnön mukaista käsittelyä, joka suoritetaan vesisuspensiossa olevalle massalle happamassa ympäristössä korotetussa lämpötilassa, kutsutaan seuraavassa myös "happamaksi esikäsittelyksi".

Termillä "valkaisun yhteydessä" tarkoitetaan, että hapan esikäsittely suoritetaan joko ennen valkaisua, valkaisun aikana tai viimeistään valkaisun jälkeen. Kun valkaisukemikaaleina käytetään elektrofiilisesti reagoivia aineita, kuten klooria, klooridioksidia, otsonia ja perhappoja, on erityisen edullista suorittaa esikäsittely ennen valkaisua, koska tällä tavalla voidaan vähentää näiden valkaisukemikaalien kulutusta. Asia voidaan myös ilmaista siten, että käsittely suoritetaan valkaisemattomalle selluloosamassalle tämän ominaisuuksien, mm. valkaistavuuden, muuttamiseksi. Toisaalta, kun valkaisuun (tai valkaisevaan käsittelyyn) käytetään happikaasua ja/tai peroksidia, voidaan esikäsittely suorittaa yhtälailla ennen valkaisua kuin sen jälkeenkin. Viimeksi mainitussa tapauksessa käsittely suoritetaan edullisesti välittömästi valkaisun jälkeen ennen massan mahdollista kuivaamista (eli never-dried massalle). Esikäsittely voidaan myös suorittaa valkaisusekvenssin valkaisuvaiheiden välillä.

Esimerkkeinä sopivista valkaisusekvensseistä mainittakoon seuraavat:

A(Q)-O-Z-P

A(Q)-O-P<sub>n</sub>

O-A(Q)-Z-P

O-A(Q)-P<sub>n</sub>

O-A-D-E-D

O-A-X-P<sub>n</sub>

A = keksinnön mukainen hapan esikäsitteily korotetussa lämpötilassa

O = happikäsitteily

P = peroksidikäsitteily

P<sub>n</sub> = useita peräkkäisiä peroksidikäsitteilyvaiheita

5 E = alkalivaihe

Q = kompleksinmuodostajakäsitteily

D = klooridioksidikäsitteily

X = entsyymikäsitteily

10 Happikemikaalia käyttävien valkaisuvaiheiden välillä voi olla alkalivaiheita. Valkaisun tehostamiseen voidaan käyttää sinänsä tunnettuja entsyymejä, kuten sellulaaseja, hemisel-lulaaseja ja ligninaaseja.

15 Esillä olevan keksinnön mukaan selluloosamassaa käsitellään veden läsnäollessa vähin-tään 70 °C lämpötilassa pH-alueella noin 2 - noin 5 (tyypillisesti pH-alueella 2 - 5) selluloosamassan sisältämien heksenuronihapporyhmien poistamiseksi. Erityisen edulli-sesti selluloosamassan vesisuspension pH pidetään noin arvossa 3 - 4 käsitteilyn aikana. Massasulpun pH-arvon asettamiseen voidaan käyttää erilaisia happoja, epäorgaanisia happoja, esim. mineraalihappoja kuten rikki- typpi- ja suolahappoja, sekä orgaanisia happoja, kuten muurahais- ja/tai etikkahappoa. Haluttaessa hapot voidaan puskuroida, esim. happojen suoloilla, kuten formiaateilla, jotta pH-arvo saataisiin pysymään mahdol-lisimman tasaisena käsitteilyn aikana. Lämpötila voi vaihdella laajalla alueella 70 °C:sta ylöspäin. Edullisesti lämpötilan pidetään ainakin 80 °C:ssa. Mikäli toimitaan paineetto-missa olosuhteissa on 100 °C luonnollinen yläraja. Korkeammatkin lämpötilat ovat mahdollisia, kun paineasioita käytetään. Niinpä käsitteily voidaan esim. suorittaa val-kaisutornissa 200 - 500 kPa:n paineessa noin 110 - 130 °C:n lämpötilassa. Kuidun liiallisen degradoitumisen estämiseksi lämpötilan ylärajaksi asetetaan yleensä noin 180 °C.

30 Käsitteilyn kesto vaihtelee pH-arvon ja lämpötilan sekä käsitteilyyn tuotavan materiaalin mukaan. Se riippuu tietenkin myös siitä, miten täydellinen heksenuronihappojen poisto halutaan saada aikaan. Yleensä käsitteilyaika on noin 0,5 minuutti - 48 tuntia, edullisesti noin 1 minuuttia - 24 tuntia. Alla esitettävissä esimerkeissä, joissa on toimittu paineetto-

missa olosuhteissa, käsittelyajat ovat suuruusluokkaa 1 - 10 tuntia. 100 °C:ssa tyypillinen käsittelyaika on noin 0,5 - 4 tuntia. Paineen alla, esim. noin 120...130 °C:ssa, käsittely voidaan suorittaa noin 1 min - 1 tunnissa, tyypillisesti noin 5 - 20 minuutissa.

- 5 Heksenuronihapoista pyritään poistamaan mahdollisimman suuri osuus, edullisesti ainakin noin 50 % ja erityisen edullisesti ainakin noin 75 %, sopivimmin ainakin noin 90 %. Käsitteellä "massa sisältää korkeintaan pienin määrän heksenuronihappoja" tarkoitetaan sitä, että heksenuronihappojen määrä on korkeintaan 50 %, erityisen edullisesti korkeintaan 25 % ja sopivimmin korkeintaan noin 10 % siitä määrästä, joka esiintyy vastaavassa käsittelemättömässä massassa keiton jälkeen. 90 %:n poistoon päästään esim. käsittelemällä massaa pH:ssa 3,5, lämpötilassa 100 °C noin 2 tunnin ajan.

Hiilihydraattiaineksen liiallisen degradoitumisen estämiseksi heksenuronihapporyhmien täydelliseen poistoon ei yleensä pyritä.

15

Käsittely voidaan suorittaa jatkuvatoimisena (vuokäsittely) läpivirtausreaktorissa tai jaksollisena (eräkäsittely). Massaa käsitellään veden läsnäollessa, eli sellunkeittoprosessista saatava massa sulputetaan veteen, niin että sulpun sakeus keksinnön mukaisessa esikäsitelyssä tulee olemaan noin 0,1 - 50 %, edullisesti noin 1 - 20 %. Esikäsitely tehdään edullisesti sekoituksena alaisena. Jatkuvatoimisessa käsittelyssä voidaan käyttää stationaarisekoittajia.

20

25

30

Keksinnön mukaista ratkaisua voidaan soveltaa sulfaattiprosessilla ja muilla alkalisilla menetelmillä valmistetuille massoille, jotka sisältävät heksenuronihapporyhmiä. "Sulfaattiprosessilla" tarkoitetaan tällöin keittomenetelmää, jonka pääasialliset keittokemikaalit koostuvat natriumsulfidista ja natriumhydroksidista. Esimerkkeinä muista alkalisista keittoprosesseista mainittakoon jatkut keitot, jotka perustuvat tavanomaisen sulfaattikeiton jatkamiseen, kunnes massan kappaa on laskenut alle arvon noin 20. Näihin menetelmiin liittyy tyypillisesti happikäsitely. Jatketuista keittomenetelmistä mainittakoon esimerkkeinä jatkettu eräkeitto (+AQ), EMCC (extended modified continuous cook), eräkeitto, Super-batch/O<sub>2</sub>, MCC/O<sub>2</sub> ja jatkuva keitto/O<sub>2</sub>. Tutkimustemme mukaan heksenuronihapot muodostavat noin 0,1 - 10 mooli-% mainituilla keittomenetelmillä valmistettujen havupuumassojen ksylanaasikäsitelyn hydrolyysituotteista. Keksinnön mukaisen

esikäsittely jälkeen heksenuroni happojen pitoisuus vähenee noin 0,01 - 1 mooli-%:iin .

Keksinnön mukainen esikäsittely suoritetaan valkaisu- ja sekvenssissä joko ennen happi- tai peroksidivaihetta tai sen jälkeen, mutta ennen klooridioksi-, otsoni- tai perhappovaihetta (esim. permura- tai peretikkahappovaihetta), klooridioksidin, otsonin ja/tai vastaavasti perhappojen kulutuksen vähentämiseksi. Koska esikäsittelyllä voidaan parantaa massojen valkaistavuutta, keksinnöllä voidaan ratkaisevasti vähentää mainittujen valkaisu- ja kemikaalien kulutusta ja/tai eliminoida klooridioksidin, otsonin tai perhappojen käyttö valkaistuksessa. Moneen kemialliseen sellunvalmistusmenetelmään liittyy viimeisenä vaiheena delignifioiva happivaihe. Keksinnön mukainen käsittely voidaan suorittaa yhtä hyvin ennen tätä happivaihetta kuin sen jälkeen.

Erään edullisen sovellutusmuodon mukaan valkaisu- ja kemikaalina käytetään pääasiassa peroksidi- ja pitoista ainetta (tavallisesti vetyperoksidia), jolloin saadaan valmistetuksi valkaistu massa, jonka jälkikellertymisaste, pc-lukuna ilmaistuna, on pienempi kuin 2. Peroksidi- ja käsittelyyn liittyy sopivimmin happikaasuesikäsittely.

Happikaasitellun sulputetun massan pH asetetaan ensin noin arvoon 3 - 4 ja sen lämpötila korotetaan 80 - 130 °C:seen, jossa lämpötilassa se pidetään 5 minuuttia - 10 tuntia, minkä jälkeen sitä käsitellään emäksisessä ympäristössä vetyperoksidilla valkaistun massan tuottamiseksi. Peroksidi- ja pitoisena aineena voidaan vetyperoksidin lisäksi myös käyttää karonihappoa tai vastaavia aineita, jotka sopivissa olosuhteissa (esim. alkalisisessa miljöössä) hajoavat muodostaen vetyperoksidia tai perokso-ioneja.

Keksinnön mukainen esikäsittely voidaan suorittaa raskasmetalleja sitovien kelaattien läsnäollessa selluloosamassaan sitoutuneiden raskasmetallien poistamiseksi. Esimerkkeinä näistä kelatointiaineista mainittakoon EDTA ja DTPA. Yleensä kelatointiaineita annostellaan massaan noin 0,2 % massasta. Todettakoon, että Keksinnön mukaisen happaman esikäsittelyn eräänä erityisena on, että sillä saadaan metallit poistetuiksi varsin tehokkaasti ilman kelatointiainekäsittelyäkin, kuten esimerkiksi 8 käy ilmi.

Hapan esikäsittely voidaan myös suorittaa valkaisemattomalla tai valkaistulle massalle sen paperiteknisten ominaisuuksien modifioiseksi. Niinpä poistamalla happoryhmiä



voidaan massan vedensitomiskykyä vähentää, jolloin saadaan jäykempi massa, joka soveltuu käytettäväksi esim. pakkauskartongeissa.

Seuraavassa keksintöä ja sen sovellusmuotoja kuvataan yksityiskohtaisemmin muutaman sovellutusesimerkkien avulla.

Kuviossa 1 on graafisesti esitetty happamuuden vaikutus mäntysulfaattimassan arabinoo- si- ja heksenuronihapporyhmien hydrolyysinopeuksiin 80 °C lämpötilassa. Teoreettiset käyrät on sovitettu koepisteisiin vastaavasti esimerkissä 2 esitettyjen yhtälöiden 1 ja 2 mukaan.

Massojen kappaluvut on määritetty standardin SCAN-C 1:77 mukaisesti, viskositeetti standardin SCAN-CM 15:88 mukaisesti sekä vaaleus standardin SCAN-C 11:75 mukaisesti. Jälkikellertymistaipumus on mitattu kuivakuumennusmenetelmällä (24 h, 105 °C). Tuloksista laskettiin pc-luku.

### Esimerkki 1

Lehtipuusta eristettyä 4-O-metyyylglukuronoksyalaania käsiteltiin 1 M natriumhydroksidi- liuoksessa 160 °C lämpötilassa 2 h ajan. Liuos jäädytettiin ja ksylaani saostettiin liuok- sesta säätämällä liuos neutraaliksi. Saostunut ksylaani pestiin ja kuivattiin. Ksylaania käsiteltiin endoksykanaasilla. Hydrolysaatti fraktioitiin anioninvaihtokromatografiaa ja geelisuodatusta käyttäen. Näin menetellen eristettiin oligosakkaridifraktio, jonka todettiin NMR-spektroskopian avulla sisältävän 4-deoksi-β-L-*threo*-heks-4-enuronoksylootrioosia (80 %) ja -tetraoosia (20 %).

Osa oligosakkaridiseoksesta liuotettiin 10 mM asetaattipuskuriin (pH 3,7) deuteriumoksi- dissä. Liuos siirrettiin NMR-putkeen ja liuoksessa tapahtuvia muutoksia seurattiin 80 °C lämpötilassa 17 h ajan <sup>1</sup>H NMR-spektroskopian avulla.

Heksenuronihapporyhmien hajoaminen noudatti ensimmäistä kertalukua. Konversio oli 55 % 17 h reaktioajan jälkeen. Ksylosidisten sidosten hydrolysoitumista ei ollut todetta- vissa. Heksenuronihapporyhmien hajotessa syntyi lähes vastaava määrä yhdisteitä, jotka

tunnistettiin furaani-2-karboksylihapoksi ( $\delta_{\text{H3}} = 7,08$  ppm,  $\delta_{\text{H4}} = 6,59$  ppm,  $\delta_{\text{H5}} = 7,64$  ppm,  $J_{\text{H3,H4}} = 3,5$  Hz,  $J_{\text{H4,H5}} = 1,7$  Hz,  $J_{\text{H3,H5}} = 0,8$  Hz) ja muurahaishapoksi ( $\delta_{\text{H}} = 8,37$  ppm). Lisäksi syntyi pieni määrä komponenttia, joka tunnistettiin 2-furaldehydi-5-karboksylihapoksi ( $\delta_{\text{H3}} = 7,13$  ppm,  $\delta_{\text{H4}} = 7,52$  ppm,  $\delta_{\text{CHO}} = 9,60$  ppm,  $J_{\text{H3,H4}} = 3,5$  Hz).

Esimerkin mukaan heksenuronisidiset sidokset voidaan selektiivisesti hydrolysoida lievissä olosuhteissa ilman merkittävää ksylosidisten sidosten hydrolyysia. Vastaavasti voidaan päätellä, että ksyloosanin ksylosidisia sidoksia kestävämmät selluloosan ja glukomaananin glukosidiset ja mannosidiset sidokset ovat pysyviä näissä olosuhteissa.

### Esimerkki 2

Mäntysulfaattimassaa (kappaluku 25,9) inkuboitiiin puskuroiduissa liuksissa (pH 1,5 - 7,8) eri lämpötiloissa (25, 50 ja 80 °C) 2 h ajan. Käsittelyjen jälkeen massanäytteet pestiin vedellä. Pestyjä massoja käsiteltiin ksyloanaasilla ja hydrolyysaatit analysoitiin  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopian avulla.

Massan hiilihydraattikoostumuksessa oli todettavissa muutoksia ainoastaan korkeimmassa käytetyssä lämpötilassa (80 °C). Tavallisten glykosidien hydrolyysistä poiketen heksenuronihapporyhmien hydrolysoituminen ei ollut suoraan verrannollinen liuksen hydroniumionipitoisuuteen (yhtälö 1) vaan reaktionopeuden pH-riippuvuus osoitti selvästi reaktion tapahtuvan vapaan heksenuronihapporyhmän kautta ilman hydroniumionin aiheuttamaa katalyyysia (yhtälö 2, kuvio 1).

$$(1) \quad k = k_o[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$(2) \quad k = k_o\{1/(1 + K_a/[\text{H}_3\text{O}^+])\}$$

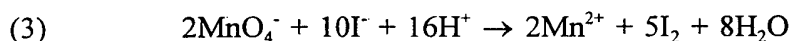
Esimerkin mukaan selluloosamassan heksenuronihapporyhmät voidaan selektiivisesti poistaa heikosti happamissa olosuhteissa (pH > 2) korotetussa lämpötilassa. Osittaista arabinoosiryhmien hydrolyysia tapahtuu, mutta tästä aiheutuva saantohäviö on hyvin pieni johtuen selluloosamassojen alhaisesta arabinoosipitoisuudesta (havupuumassat 1 %, lehtipuumassat 0 %).

Esimerkki 3

Oligosakkaridiseos (15,5 mg, 0,025 mmol) lisättiin kiehuvaan 0,01 M formiaattipuskuriin (pH 3,3, 27 ml). Liuosta refluksoitiin 3 h ajan. Näytteitä (0,5 ml) otettiin sopivin väliajoin ja laimennettiin vedellä (5 ml). Valon absorptio mitattiin aallonpituusalueella 200 - 500 nm. Furaani-2-karboksyylihapon ( $\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$ ) muodostuminen noudatti ensimmäistä kertalukua ( $k = 0,44 \text{ h}^{-1}$ ). Heksenuronihapporyhmien määrää kohden laskettu molaarinen absorptiviteetti oli 8.700. Tätä absorptiviteettiarvoa voidaan käyttää selluloosamassojen heksenuronihappopitoisuuden määrittämiseen.

Esimerkki 4

Oligosakkaridiseos (2,0 mg, 3,22  $\mu\text{mol}$ ) liuotettiin veteen (4,8 ml). Liuokseen lisättiin 0,6 ml 2 M rikkihappoa ja 0,6 ml 0,02 M kaliumpermanganaattia (12,0  $\mu\text{mol}$ ). Kymmenen minuutin kuluttua liuokseen lisättiin 0,12 ml 1 M kaliumjodidia ja 100 ml vettä. Liuoksen jodipitoisuus määritettiin spektrofotometrisesti (350 nm,  $\epsilon = 16.660$ ). Permanganaatin kulutus laskettiin yhtälön 3 perusteella.



Permanganaatin kulutus oli 7,98  $\mu\text{mol}$  eli 2,5 ekvivalenttia heksenuronihapporyhmää kohden laskettuna. Koska selluloosamassojen ligniinipitoisuuden kuvaamiseen käytettävä kappalakumääritys tehdään täsmälleen samoissa reaktio-olosuhteissa, voivat heksenuronihapporyhmät aiheuttaa huomattavan virheen todelliseen ligniinipitoisuuteen nähden.

Esimerkki 5

Koivusulfaattimassaa (3 g, kappaluku 16,5) käsiteltiin 0,06 M formiaattipuskurissa (pH 3,2, 250 ml) 100 °C lämpötilassa 4 h ajan. Heksenuronihapporyhmien hajoamista seurattiin 2-furaanikarboksyylihapon aiheuttaman valonabsorption avulla (250 nm,  $\epsilon = 8.700$ ). Heksenuronihapporyhmien kokonaismääräksi saatiin 70 mekv/kg massaa. Käsitellyn massan kappaluku oli 10,6.

Esimerkin mukaan sulfaattimassasta voidaan helposti poistaa huomattava määrä heksenuronihapporyhmiä, minkä johdosta massan delignifioitumisasteen kuvaamiseen käytettävä kappaluku laskee merkittävästi. Samanlainen alenema on odotettavissa elektrofii-  
listen, heksenuronihapporyhmien kanssa reagoivien valkaisukemikaalien kulutuksessa.

5

#### Esimerkki 6

Hapella ja peroksidilla valkaistua mäntysulfaattimassaa (9 g, kappaluku 5,3) käsiteltiin 0,06 M formiaattipuskurissa (pH 3,2, 600 ml) 100 °C lämpötilassa 2,5 h ajan. Heksenuronihapporyhmien hajoamista seurattiin 2-furaanikarboksylihapon aiheuttaman valonabsorption avulla (250 nm,  $\epsilon = 8.700$ ).

10

Heksenuronihapporyhmien kokonaismääräksi saatiin 48 mekv/kg massaa. Kaikki heksenuronihapporyhmät poistuivat massasta ~30 min reaktioajan kuluttua. Käsitelty massa suodatettiin Büchner-suppilossa ja pestiin vedellä. Verrattuna alkuperäiseen massaan käsitelty massa suotautui erittäin helposti. Käsitellyn massan kappaluku oli 2,3.

15

Esimerkin mukaan hapella ja peroksidilla valkaistun sulfaattimassan kappaluku on hyvin alhainen heksenuronihapporyhmät poistavan käsittelyn jälkeen. Esimerkin mukainen käsittely parantaa selvästi mahdollisuuksia valmistaa täysvalkaistuja TCF-massoja ilman otsonivalkaisua.

20

#### Esimerkki 7

Happivalkaistua koivusulfaattimassaa (100 g, kappaluku 11,5) sekoitettiin vedessä (3 l). Suspension pH säädettiin arvoon 3,4 lisäämällä 2 ml väkevää muurahaishappoa. Näin valmistettua suspensiota inkuboitiin 100 °C lämpötilassa 4 h ajan. Heksenuronihapporyhmien hajoamista seurattiin 2-furaanikarboksylihapon aiheuttaman UV-absorption avulla (250 nm,  $\epsilon = 8.700$ ). Poistettujen heksenuronihapporyhmien määräksi saatiin 54 mekv-  
/kg massaa, mikä vastaa noin 98 % massan heksenuronihapporyhmien kokonaismäärästä. Käsitellyn massan kappaluku oli 6,2.

25

30

Sekä käsittelemättömälle ja käsitellylle massalle suoritettiin kelatointi EDTA:lla (0,2 %

massasta) 3,5 % sakeudessa. Käsittely suoritettiin 60 °C lämpötilassa ja sen kesto oli 45 min.

Pesun jälkeen massoille suoritettiin peroksidivalkaisu (3 % vetyperoksidia massasta) 10 % sakeudessa. Stabilaattorina käytettiin magnesiumsulfaattia (0,5 % massasta) ja emäksenä natriumhydroksidia (1,8 % massasta). Lämpötila oli 90 °C ja valkaisuaika 180 min. Pestyistä massoista määritettiin kappaluku, viskositeetti, vaaleus ja jälkikellertymistaipumus (pc-luku). Massojen ominaisuudet on esitetty taulukossa 1.

**Taulukko 1. Esikäsittelyn (A) vaikutus happivalkaistun (O) koivusulfaattimassan valkaistavuuteen peroksidilla (P)**

| Vaihe | Jäännös H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(% massasta) | Kappaluku | Viskositeetti<br>(ml/g) | Vaaleus<br>(% ISO) | Pc-luku |
|-------|---|-----------|-------------------------|--------------------|---------|
| O     |   | 11,5      | 1165                    | 49,7               |         |
| OP    | 0   | 9,3       | 1125                    | 61,0               | 2,5     |
| OA    |   | 6,2       | 1065                    | 49,9               |         |
| OAP   | 2,1   | 3,2       | 980                     | 76,1               | 1,1     |

Tuloksista nähdään, että esikäsittely vaikutti voimakkaasti massan käyttäytymiseen peroksidivaiheessa. Peroksidin kulutus aleni ratkaisevasti, mutta siitä huolimatta vaaleuden nousu oli yli kaksinkertainen käsittelemättömään massa verrattuna. Esikäsittelyn massan jälkikellertymistaipumus pc-lukuna ilmaistuna oli yli 50 % alhaisempi kuin käsittelemättömällä massalla.

### Esimerkki 8

Mäntysulfaattimassaa (100 g, kappaluku 25,9) sekoitettiin vedessä (3 l). Suspension pH säädettiin arvoon 3,5 lisäämällä 1,5 ml väkevää muurahaishappoa. Näin valmistettua suspensiota inkuboitettiin 100 °C lämpötilassa 2,5 h ajan. Heksenuronihapporyhmien hajoamista seurattiin 2-furaanikarboksyylihapon aiheuttaman UV-absorption avulla (250 nm,  $\epsilon = 8.700$ ). Poistettujen heksenuronihapporyhmien kokonaismääräksi saatiin 32 mekv/kg massaa, mikä vastaa noin 95 % kaikista massan heksenuronihapporyhmistä.

Sekä käsittelemättämälle että käsitellylle massalle suoritettiin kelatointi EDTA:lla (0,2 % massasta) 3 %:n sakeudessa. Kärittely suoritettiin 50 °C:n lämpötilassa ja sen kesto oli 45 minuuttia. Massojen metallipitoisuudet määritettiin atomiabsorptiospektrofotometri-sesti.

5

Heksenuronihapporyhmät poistava käsittely alensi erityisesti massan rauta- ja mangaani-pitoisuuksia (taulukko 2). Alenema oli raudan osalta huomattavasti suurempi kuin ke-laattikäsitteilyllä saatiin aikaan ja mangaaninkin osalta yhtä suuri kuin kelaattikäsitteilyssä.

10

**Taulukko 2. Esikäsitteilyn (A) ja kelatoinnin (Q) vaikutus mäntysulfaattimassan metallipitoisuuksiin (mg/kg)**

| Käsittely | Rauta | Kupari | Mangaani |
|-----------|-------|--------|----------|
| -         | 22,0  | 6,5    | 36,8     |
| A         | 10,7  | 5,7    | 2,4      |
| Q         | 20,9  | 0,9    | 1,8      |
| AQ        | 10,4  | 1,3    | 0,2      |

15

20

Koska rauta ja mangaani ovat TCF-valkaisun kannalta haitallisimmat metallit, voidaan kelatointiaineiden käyttö korvata joko osittain tai kokonaan heksenuronihapporyhmät poistavalla käsittelyllä. Mikäli kelatointiaineita käytetään, on ne edullisinta lisätä hek-senuronihapporyhmät poistavan käsittelyn yhteydessä.

**Patenttivaatimukset**

1. Menetelmä selluloosamassojen käsittelemiseksi, t u n n e t t u siitä, että selluloosamassaa käsitellään veden läsnäollessa vähintään 70 °C:n lämpötilassa pH-alueella noin 2 - noin 5 selluloosamassan sisältämien heksenuronihapporyhmien poistamiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsitellään selluloosamassaa, joka on valmistettu sulfaattiprosessilla tai vastaavalla alkalisella menetelmällä, jonka yhteydessä selluloosamassaan muodostuu heksenuronihapporyhmiä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsittely suoritetaan selluloosamassalle tämän ominaisuuksien muuttamiseksi.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsittely suoritetaan valkaisun yhteydessä.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsittely suoritetaan valkaisusekvenssissä joko ennen mahdollista happi- tai peroksidivaihetta, tai sen jälkeen, mutta ennen klooridioksidi-, otsoni- tai perhappovaihetta tavoitteena vähentää klooridioksidin, otsonin tai perhappojen kulutusta.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsittely suoritetaan raskasmetalleja sitovien kelaattien läsnäollessa selluloosamassaan sitoutuneiden raskasmetallien poistamiseksi.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsittely suoritetaan 0,1 - 50 %:n sakeudessa 1 min - 48 tunnin ajan.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsittely suoritetaan pH-arvossa noin 3 - noin 4.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosamassan pH asetetaan epäorgaanisen tai orgaanisen hapon avulla.

10. Menetelmä selluloosamassojen valkaisemiseksi kloorittomilla valkaisukemikaaleilla, t u n n e t t u siitä, että selluloosamassa käsitellään valkaisun yhteydessä veden läsnäollessa vähintään 70 °C lämpötilassa pH-alueella noin 2 - noin 5 selluloosamassan sisältämien heksenuronihapporyhmien poistamiseksi.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valkaisukemikaalina käytetään pääasiallisesti happea ja/tai vetyperoksidia ja että valmistetaan valkaistu massa, jonka jälkikellertymistaipumus, pc-lukuna ilmaistuna, on pienempi kuin 2.

12. Patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsittely suoritetaan valkaisusekvenssissä joka ennen happi- tai peroksidivaihetta, tai sen jälkeen.

13. Jonkin patenttivaatimuksen 10 - 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsittely suoritetaan raskasmetalleja sitovien kelaattien läsnäollessa selluloosamassaan sitoutuneiden raskasmetallien poistamiseksi.

14. Jonkin patenttivaatimuksen 10 - 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsittely suoritetaan 0,1 - 50 %:n sakeudessa 1 min - 48 tunnin ajan.

15. Jonkin patenttivaatimuksen 10 - 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsittely suoritetaan pH-arvossa noin 3 - noin 4.

16. Jonkin patenttivaatimuksen 10 - 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosamassan pH asetetaan epäorgaanisen tai orgaanisen hapon avulla.

17. Jonkin patenttivaatimuksen 10 - 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että massa sulputetaan 0,1 - 50 %:n sakeuteen, minkä jälkeen sen pH asetetaan arvoon noin 3 - noin 4 lisäämällä happoa, ja sulppu pidetään noin 80 - 130 °C:ssa 1 minuutin - 48



tunnin ajan, minkä jälkeen massaa käsitellään emäksisessä ympäristössä vetyperoksidilla valkaistun massan tuottamiseksi.

## (57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on menetelmä selluloosamassojen käsittelemiseksi. Keksinnön mukaan selluloosamassaa, joka on valmistettu sulfaattiprosessilla tai vastaavalla alkalisel-

5 la menetelmällä, jonka yhteydessä selluloosamassaan muodostuu heksenuronihapporyhmiä, käsitellään veden läsnäollessa vähintään 70 °C:n lämpötilassa pH-alueella noin 2 - noin 5 heksenuronihapporyhmien poistamiseksi. Edullisesti poistetaan ainakin 50, sopivimmin ainakin noin 90 % heksenuronihapporyhmistä. Käsittely suoritetaan valkaisun yhteydessä ennen klooridioksidi-, otsoni- tai perhappovaihetta näiden kemikaalien kulu-

10 tuksen vähentämiseksi, tai se suoritetaan ennen happi- ja/tai peroksidivaihetta tai sen jälkeen massan valkaistavuuden parantamiseksi ja jälkikellertymisen vähentämiseksi.

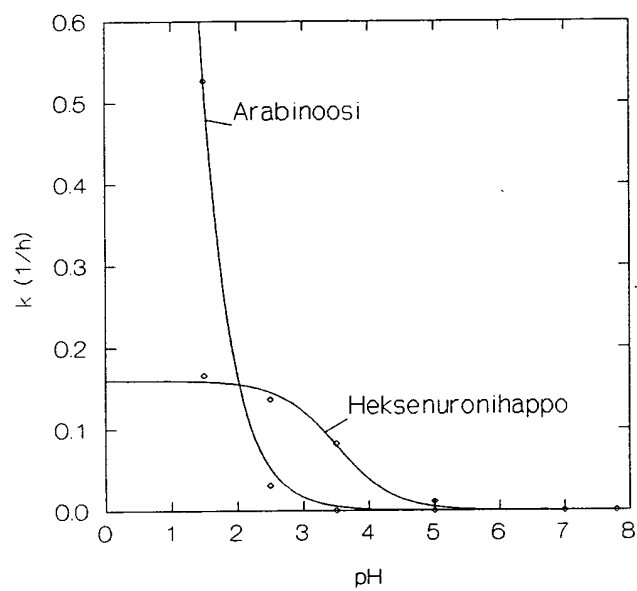


Fig. 1. Happamuuden vaikutus mäntysulfaattimassan arabinoosi- ja heksenuronihapporyhmien hydrolyysinopeuksiin 80 °C lämpötilassa.